



發明專利說明書

2013 年 10 月 1 日 修正頁
年 月 日 診 1 修正換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96113879

※ 申請日期： 96.4.20

※IPC 分類： D01F 9/2

一、發明名稱：(中文/英文)

碳纖維及碳纖維紗線

CARBON FIBER AND CARBON FIBER YARN

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東邦特耐克絲歐洲股份有限公司

TOHO TENAX EUROPE GMBH

代表人：(中文/英文)

1. E. 裘坦 / E. Scholten

2. F. 荷斯特 / F. Horst

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國弗柏塔 D-42103 卡西諾街 19-21 號

Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 席克史圖斯根 / STUESGEN, SILKE

2. 伯恩維爾曼 / WOHLMANN, BERND

3. 馬提亞舒伯特 / SCHUBERT, MATTHIAS

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 德國 / Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利 2006/4/28 06 008 904.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於碳纖維和由碳纖維所組成的碳纖維紗，這些纖維經過電化學氧化預處理，其特徵在於具有由環氧樹脂、乙烯成分和塑化劑所組成的塗飾劑，此塗飾劑相對於帶有塗飾劑之碳纖維的數量為 0.3 至 5 重量%。

六、英文發明摘要：

Carbon fibers and carbon fiber yarn consisting of carbon fibers, the fibers having been pretreated by electrochemical oxidation, characterized in that they have a finish consisting of epoxy resin(s), a vinyl component, and a plasticizer in an amount of 0.3 to 5 wt.% relative to the carbon fibers, which are to be provided with the finish.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於碳纖維和包括此種碳纖維的碳纖維紗。

【先前技術】

碳纖維已廣為人知。碳纖維應用的一大領域為塑膠的強化。為了使強化塑膠能滿足更高的要求，碳纖維和被強化塑膠之間的互動逐漸受到更大的重視。

【發明內容】

本發明目的係提供特別適用於塑膠強化的碳纖維。這些碳纖維必須特別適合於聚乙烯酯(PVE)的強化。

本發明目的可藉由以下纖維來達成，其曾以電化學氧化預處理，並且具有由環氧樹脂、乙烯成分和塑化劑所組成的塗飾劑，該塗飾劑相對於帶有塗飾劑之碳纖維的數量為 0.3 至 5 重量%。

已知類似的組成物做為預浸體用之基質(WO 99/19407)。然而，這些組成物還會具有額外的組分，例如硬化劑，其係用來進行預浸體所需的特殊儲存，為了避免基質硬化。令人驚訝的，使用做為預浸體用基質之已知組成物的某些特定組分，就可以將這種改質組成物用來做為碳纖維用之塗飾劑。包含這種塗飾劑的碳纖維特別適合於PVE的強化。它不再需要像先前技術中所述來製造如此複雜的基質用組成物。同時，據本發明之碳纖維可以在線軸上纏繞，並且可以在沒有特殊措施的情況下儲存更長的時間。

相對於具有塗飾劑的碳纖維總重量而言，本發明之碳

纖維所具有塗飾劑的數量較佳為 1.0 至 1.5 重量 %。

如果根據本發明之碳纖維的塗飾劑中，混合物 E 被選來做為環氧樹脂，而此混合物係由至少 E1 和 E2 兩種環氧樹脂所組成，E1 的環氧值在 2,000 至 2,300 毫莫耳/公斤樹脂的範圍內，E2 的環氧值在 500 至 650 毫莫耳/公斤樹脂的範圍內，並且在混合物中之環氧樹脂 E1 和 E2 的重量比 E1:E2 被選擇為使得樹脂混合物具有的環氧值介於 550 和 2,100 毫莫耳/公斤樹脂之間時，已被證明是特別有利的情形。

根據本發明之碳纖維特別是具有一種塗飾劑，其包含 10 至 40 重量 % 的環氧樹脂混合物、10 至 40 重量 % 的乙烯成分和 20 至 50 重量 % 的塑化劑，而所有成分的總和為 100 重量 %。較佳的是，根據本發明之碳纖維具有一種塗飾劑，其包含 20 至 35 重量 % 的環氧樹脂混合物、20 至 35 重量 % 的乙烯成分和 25 至 40 重量 % 的塑化劑，而所有成分的總和為 100 重量 %。

特佳的是使用多官能乙烯成分。此類乙烯成分的實例為 N,N,N',N'-四環氧丙基-間二甲苯二胺之四甲基丙烯酸酯。

在塑化劑方面，特別是呈現熱塑性（也就是延性性質）的物質，已被證明相當適合，例如，芳香聚羥基醚或經 NBR 橡膠（丙烯酸丁二烯橡膠）改質之樹脂。

根據本發明之碳纖維的特色特別是在於：如果它們被加工成具有聚乙烯酯樹脂基質的測試樣品時，它們依照 EN

2563 所呈現的表視層間剪切強度至少為 65 MPa，依照 EN 6033 所呈現的層間斷裂韌度能量為 750 J/m^2 ，而測試樣品的品質須相當於依照 EN 2565 規範之碳纖維強化測試板所需達到的品質。

目前在市場上的碳纖維（依照 EN 2565 方法 A 中所述方式嵌入）分別具有 57 MPa（HTS 5631，12K，來自申請人）和 61 MPa（T 700 SC FOE，12K，來自 Toray 公司）的表視層間剪切強度，並且層間斷裂韌度能量分別為 479 J/m^2 （HTS 5631，12K）和 1078 J/m^2 （T 700 SC FOE）。因此，本發明提供了新的碳纖維，其具有關於聚乙烯酯非常良好的特性組合。

特別是，根據本發明之碳纖維依照 EN 2565 加工成測試樣品時，其依照 EN 2563 所得之表視層間剪切強度在 65 和 80 MPa 之間，並且依照 EN 6033 所得之層間斷裂韌度能量在 750 和 1500 J/m^2 之間。

關於引用的標準，參考資料為 1997 年三月出版的 EN 2563 版、1996 年四月出版的 EN 6033 版和 1993 年九月出版的 EN 2565 版。

本發明的目的也包括碳纖維紗線，其係含有 3,000 至 24,000 條（特別是 12,000 至 24,000 條）碳纖維絲，而這些碳纖維絲係由本發明之碳纖維所構成。

有關依據 EN 2565 之碳纖維強化測試板的品質方面，其係依照 5.3.4 來決定，每一個碳纖維強化測試板必需具有由 Krautkrämer H5M 探針所產生的超音波 C-掃描影像，其

中不超過 5% 的被掃描表面會呈現出超過 5 dB 的衰減。

對於基質的聚乙烯酯樹脂而言，係使用具有以下組成的聚乙烯酯樹脂系統來製造碳纖維強化測試板：

100 克	Derakane 8084，獲自 DOW Derakane
2 克	Butanox LPT，獲自 Akzo Nobel Chemicals bv
1 克	NL 49P，獲自 Akzo Nobel Chemicals bv
0.05 克	NL 63-10 P，獲自 Akzo Nobel Chemicals bv

由於聚乙烯酯樹脂系統硬化的非常快(可使用時間大約 30 分鐘)，建議依據 EN 2565 中所述的方法 A(濕式施用法)，必須在固定紗線張力的情況下將紗線纏繞在具有兩個彼此平行相對形體且具有限制纏繞寬度用之側條的纏繞板上，並且在纏繞期間可使得碳纖維被樹脂系統含浸。含浸較佳是以輥含浸的方式來進行，期間係以刮刀來調整施用的樹脂數量。在板上的纏繞係以下述方式來進行，對於所纏繞的每一層而言，其厚度為 0.25 毫米且每單位面積上的纖維質量為 267 克／平方公尺。

在後續處理期間，位於相對表面上的兩個積層結構剛開始是在 23℃ 下進行硬化 24 小時，接著在 60℃ 下進行回火 15 小時，在此段期間，壓力維持在 5 巴。藉由使用間隔條(spacing strips)來確保所需的積層厚度。為了達到依據 EN 2565 之碳纖維強化測試板所需之品質，要利用一些額外的措施來達成，包括使用吸膠布來吸收多餘的樹脂以及在達到可使用時間之後將纏繞板正面上的積層結構劃開以降低內部張力；而所有的步驟皆協調配套，使得所完成測

試樣品的樹脂部分為 40 ± 4 重量 %。

【實施方式】

本發明將藉由以下實施例做更詳細的描述。

為了製造本發明之碳纖維，在下列實施例中會將以下物質用於塗飾劑。

混合物 E 被用來做為環氧成分，而此混合物係由 E1 和 E2 兩種環氧樹脂所組成，E1 具有 2,000 毫莫耳/公斤樹脂的環氧值，E2 具有 540 毫莫耳/公斤樹脂的環氧值，並且環氧樹脂 E1 和 E2 的重量比 E1:E2 之數值為 1.2。

N,N,N',N'-四環氧丙基-間-二甲苯二胺的四甲基丙烯酸酯被用來做為乙烯化合物 V。

以下物質被用來做為塑化劑：

P1：Hydrosize HP3-02，由 Hydrosize Technologies 公司所提供。這種物質是一種經改質的芳香聚羥基醚。

用於塗飾劑的碳纖維紗線分別含有 12,000 條和 24,000 條碳纖維絲，其曾經過電化學氧化處理。這些紗線被不同的塗飾劑混合物塗布並且在最後被乾燥。用於塗飾劑的混合物、施用於紗線的數量和紗線的特性皆條列於下表中。

表

塗飾劑	纖維絲數	施用量	表視層間 剪切強度	層間斷裂 韌度能量
		重量%	MPa	J/m ²
水中有 2% E, 2% V, 2% P1	24,000	1.1	70	1319
水中有 2% E, 2% V, 2% P1	24,000	1.5	69	1138
水中有 2% E, 2% V, 2% P1	24,000	0.4	69	1020
水中有 1.33% E, 1.33% V, 1.33% P1	12,000	1.1	69	1013

由表中可清楚看出，使用 PVE 基質 Derakane 8084 可導致非常高的表視層間剪切強度值以及層間斷裂韌度能量。

十、申請專利範圍：

1. 一種碳纖維，其係經過電化學氧化預處理，其特徵在於具有由環氧樹脂、乙烯成分和塑化劑所組成的塗飾劑，此塗飾劑相對於具有塗飾劑之碳纖維的數量為 0.3 至 5 重量%，其中多官能乙烯成分被用來做為該乙烯成分，該多官能乙烯成分為 N,N,N',N'-四環氧丙基-間二甲苯二胺。
2. 如申請專利範圍第 1 項之碳纖維，其中具有塗飾劑的數量相對於具有塗飾劑之碳纖維紗線為 1.0 至 1.5 重量%。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之碳纖維，其中環氧樹脂為混合物 E，其係由至少兩種環氧樹脂 E1 和 E2 所組成，E1 的環氧值在 2,000 至 2,300 毫莫耳/公斤樹脂的範圍內，E2 的環氧值在 500 至 650 毫莫耳/公斤樹脂的範圍內，並且在混合物中之環氧樹脂 E1 和 E2 的重量比 E1:E2 被選擇為可使得樹脂混合物具有的環氧值介於 550 和 2,100 毫莫耳/公斤樹脂之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之碳纖維，其中用來做為塑化劑之物質呈現出熱塑性和延性性質。
5. 如申請專利範圍第 1 項之碳纖維，其中聚羥基醚或經 NBR 橡膠改質之樹脂被用來做為塑化劑。
6. 一種碳纖維，特別是如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之碳纖維，當其被加工成具有聚乙烯酯樹脂之基質的測試樣品時，其係依照 EN 2563 所得的表視層間剪切強度至少為 65 MPa，且依照 EN 6033 所得的層間斷裂韌度

能量為 750 J/m^2 ，而測試樣品須相當於依照 EN 2565 之碳纖維強化測試板所需達到的品質。

7. 如申請專利範圍第 6 項之碳纖維，其中當其被加工成測試樣品時，依照 EN 2563 所得的表視層間剪切強度介於 65 和 80 MPa 之間，且依照 EN 6033 所得的層間斷裂韌度能量介於 750 和 1500 J/m^2 之間。
8. 一種碳纖維紗線，其係含有 3,000 至 24,000 條由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的碳纖維所組成之碳纖維絲。
9. 一種碳纖維紗線，其係含有 12,000 至 24,000 條由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的碳纖維所組成之碳纖維絲。